

# 铈团簇和配合物的多面体分子轨道理论研究

王 嫻<sup>1</sup>, 林梦海<sup>1</sup>, 谭 凯<sup>1</sup>, 王 繁<sup>2</sup>, 张乾二<sup>1</sup>

(1 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 理论化学中心, 厦门 361005;

2 北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

**摘要** 应用多面体理论方法研究铈纯金属团簇和配合物的电子结构成键性质, 并将理论预测结果用密度泛函方法验证。证实多面体理论是简便预测过渡金属簇, 尤其是簇骨架电子结构的有效方法。铈的小团簇总是以低自旋密堆积结构为稳定构型, 当体系的价电子数满足轨道成键数时, 用该方法可较准确地推断成键性质(如Nb<sub>4</sub>和[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>4+</sup>); 而对于不满足成键数的体系(如Nb<sub>5</sub>和Nb<sub>6</sub>), 则可利用该理论分析畸变趋势。

**关键词** 铈团簇; 电子结构; 多面体分子轨道理论; 标准三角法积分

中图分类号 O 641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2005)08-1497-05

过渡金属团簇的金属间成键规律、光谱性质和金属表面小分子反应性能等都是化学家关注的课题。铈团簇作为前过渡金属的代表已有一些研究报道<sup>[1~3]</sup>, 理论研究<sup>[4~7]</sup>主要集中在应用多种计算方法探讨Nb团簇的生长规律、结构性质、电子态和电离能等方面。本文将多面体分子轨道方法用于铈的纯金属簇和相关配合物分子轨道的预测, 并对其成键规律进行了理论探索。

## 1 理论模型

### 1.1 构造对称性匹配分子轨道

多面体团簇或配合物应用基向量变换定理和生成轨道可构造对称性匹配的分子轨道<sup>[8]</sup>。设基函数 $\Psi_{\Gamma r}^i$ 为中心原子M的生成轨道( $\Gamma r$ 为群不可约表示), 则由配位体轨道线性组合的群轨道 $L_{\Gamma r}$ 与 $\Psi_{\Gamma r}^i$ 具有共变性质。如果取配体轨道 $\{\Phi_{\lambda}(p)\}$ 作为群G酉表示的一组基向量,  $\Phi_{\lambda}(p)$ 表示第p个配体原子角量子数l和磁量子数m的实函数形式的原子轨道(其中 $\lambda = c, s$ ), 则根据基向量变换定理可得

$$L_{\Gamma r} = \frac{1}{N_{\Gamma p, m \lambda}} \Phi_{\lambda}(p) \Phi_{\lambda}(p) |\Psi_{\Gamma r}^i| \quad (1)$$

忽略配位体原子轨道间的相互作用, 则 $N_{\Gamma r} = G_{\Gamma}^i |\Psi_{\Gamma r}^i|$ 。式(1)中 $L_{\Gamma r}$ 的组合系数为

$$C_{m \lambda \Gamma r}(p) = \frac{1}{G_{\Gamma}^i} \Phi_{\lambda}(p) |\Psi_{\Gamma r}^i|$$

这样只要求得群重叠积分 $G_{\Gamma}^i$ 和重叠积分 $\Phi_{\lambda}(p) |\Psi_{\Gamma r}^i|$ , 就可以方便地构造出各种键类型( $\sigma, \pi, \delta$ )特征的对称性轨道。

### 1.2 群重叠积分

如果不考虑配体轨道相互作用, 簇骨架局域分子轨道的标准函数为

$$L_{\Gamma r}(bm) = \frac{1}{p \lambda} |p \lambda m \lambda|_{\Gamma r}(bm)$$

引入多面体标准三角形 $opq$ (图1)和

$$B_{\Gamma}(p l m_1 \lambda, q l m_2 \lambda) = \frac{1}{r} L_{\Gamma r}(l m_1) |p l m_1 \lambda| q l m_2 \lambda|_{\Gamma r}(l m_2)$$

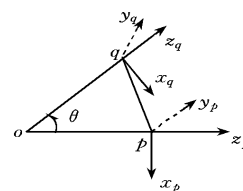


Fig 1 The figuration for the standard triangle

收稿日期: 2004-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90206038, 20373053)和福建省重大科研项目基金(批准号: 2002F010)资助

联系人简介: 林梦海(1946年出生), 女, 教授, 博士生导师, 从事量子化学研究 E-mail: limmh@xmu.edu.cn

对于多面体中等价的  $pq$  棱, 其等价三角形  $B_{\Gamma}(p l m_1 \lambda, q l m_2 \lambda)$  为群不变量, 因此, 多面体的群重叠积分计算变为对不等价三角形的重叠积求和<sup>[8]</sup>, 即

$$L_{\Gamma r}(l m_1) | L_{\Gamma r}(l m_2) = \frac{1}{K_{\Gamma \Delta o p q}} Z(o p q) [B_{\Gamma}(p l m_1 c, q l m_2 c) p l m_1 c | q l m_2 c]^0 + B_{\Gamma}(p l m_1 s, q l m_2 s) p l m_1 s | q l m_2 s]^0 \quad (2)$$

式中,  $K_{\Gamma}$  为不可约表示  $\Gamma$  的维数,  $Z(o p q)$  为等价三角形  $o p q$  的个数 多面体分子轨道作用能矩阵元也可表示成

$$L_{\Gamma r}(l m_1) | F | L_{\Gamma r}(l m_2) = \frac{1}{K_{\Gamma \Delta o p q}} Z(o p q) [B_{\Gamma}(p l m_1 c, q l m_2 c) p l m_1 c | F | q l m_2 c]^0 + B_{\Gamma}(p l m_1 s, q l m_2 s) p l m_1 s | F | q l m_2 s]^0 \quad (3)$$

### 1.3 分子轨道成键性质判据

确定几何因子  $B_{\Gamma}^{\lambda}$  和作用能矩阵元  $F_{pq}^{m \lambda}$  的代数符号可定性讨论分子轨道的成键性质 通常后者的代数符号可依据标准三角形中配位体轨道的对称性确定, 当量子数  $m$  为偶数时,  $p l m c | F | q l m c]^0 < 0$ ,  $q l m s | F | q l m s]^0 > 0$ ; 当  $m$  为奇数时,  $F_{pq}^{m \lambda}$  符号正相反 因此分子轨道成键情况最终取决于  $B_{\Gamma}^{\lambda}$  (图 2).

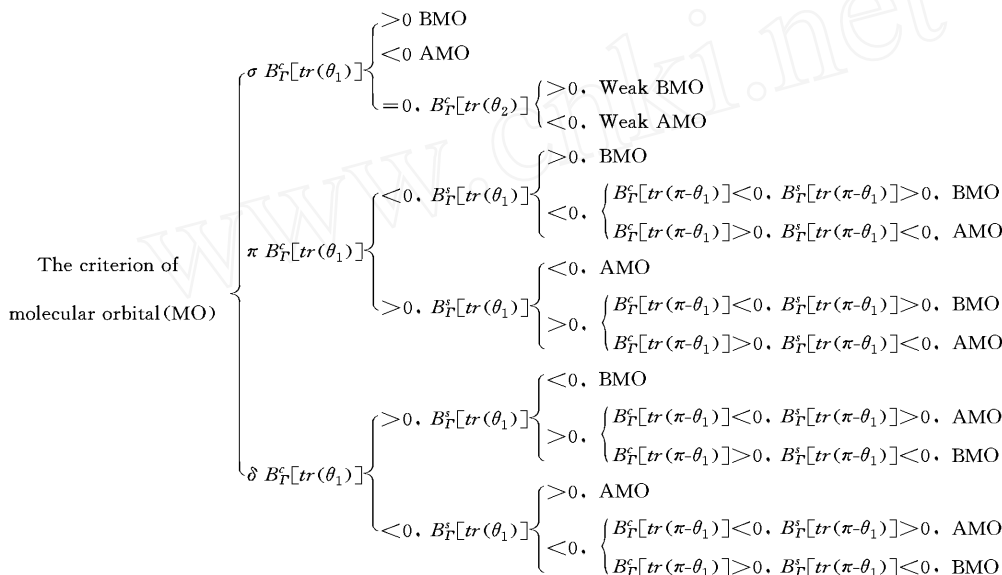


Fig 2 The Criterion of  $B_{\Gamma}^{\lambda}$

$\theta_1$  is the angle in standard triangle formed by the nearest atom s, while  $\theta_2$  is the one formed by the second-nearest atom s

## 2 应用多面体分子轨道方法构造铌团簇分子轨道

### 2.1 Nb<sub>4</sub> 团簇

四核团簇可组成高对称性的正四面体 ( $T_d$ ) 结构, 其不等价标准三角形为  $tr(0 \ 0)$  和  $tr(109 \ 28)$ . 依群表示组成  $A_1 + T_2$  不可约表示的  $\sigma$  型分子轨道和  $E + T_1 + T_2$  不可约表示的  $\pi$  和  $\delta$  轨道 利用  $B_{\Gamma}^{\lambda}$  的代数符号 (表 1) 判断它们的成键性质: 属于  $A_1$  不可约表示的  $\sigma$  轨道 ( $B_{\Gamma}^c = 1/4 > 0$ ), 为成键轨道 (BMO); 属于  $T_2$  的  $\pi$  轨道,  $B_{\Gamma}^c = -1/8 < 0$ ,  $B_{\Gamma}^s = -3/8 > 0$ ; 而  $\delta$  轨道的  $B_{\Gamma}^{\lambda}$  值的符号恰好相反, 它们均有成键性质 同样可判断  $T_2$  型的  $\sigma$  轨道和  $T_1$  型的  $\pi$  和  $\delta$  为反键分子轨道 (AMO);  $E$  型轨道虽由  $B_{\Gamma}^{\lambda}$  判断为

Table 1  $B_{\Gamma}^{\lambda}(\lambda = c, s)$  of tetrahedron

$\lambda$		$B^G_{\Gamma}(0, 0)$			$B^{\Gamma}(1, 1)$			$B^{\hat{\Gamma}}(2, 2)$		
		$A_1$	$T_2$	$E$	$T_1$	$T_2$	$E$	$T_1$	$T_2$	
$tr(\Theta)$	$c$	1/4	- 1/4	- 1/4	3/8	- 1/8	1/4	- 3/8	1/8	
	$s$			- 1/4	- 1/8	3/8	1/4	1/8	- 3/8	
MO		BMO	AMO	NBMO	AMO	BMO	NBMO	AMO	BMO	

非键轨道(NBMO),但在不考虑向心和切向轨道的相互作用下也可成为成键轨道 Nb<sub>4</sub> 团簇共有 20 个价电子(Nb 原子的价电子组态为  $5s^1 4d^4$ ),  $5s$  和  $4d_{z^2}$  电子可生成向心成键轨道,属于  $A_1$  不可约表示;而  $d_{yz}$  和  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  则均可形成属于  $T_2$  和  $E$  的切向分子轨道 骨架 BMO 为  $a_1 + e + t_2$ , 另外  $a_1 + t_2$  为三角面上的成键轨道 Nb<sub>4</sub> 的 20 个价电子恰可填满以上 10 个 BMO, 因此可预测 Nb<sub>4</sub> 团簇的基态为正四面体, 电子态为  $^1A_1$ .

## 2.2 Nb<sub>5</sub> 团簇

Nb<sub>5</sub> 以三角双锥( $D_{3h}$ )为最高对称性, 定性分析成键轨道数为: 切向+ 径向=  $4 \times 5/2 + 1(s) + 1(d_{z^2}) = 12$  个 BMO, 可容纳 24 个电子 该结构有 4 类不等价三角形, 依  $\theta$  递增顺序为  $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$  可将原子分为以下两类来分析其电子结构: 一类为  $\sigma_h$  对称面的 3 个原子间相互作用  $tr(120^\circ)$ , 另一类为  $C_3$  轴向上两个原子与  $\sigma_h$  对称面原子间的相互作用 [ $tr(90^\circ)$ ] 据  $B^\lambda$  的符号<sup>[8]</sup>判断各轨道成键性质: 在  $\sigma_h$  面上,  $\sigma$  型分子轨道包括  $A_1 + E$  不可约表示, 其中  $A_1$  为 BMO,  $E$  为 AMO;  $\pi$  轨道有  $A_2 + A_2 + E + E$ , 成键轨道为  $A_2$  和  $E$ ;  $\delta$  轨道有  $A_1 + A_1 + E + E$  不可约表示, 成键轨道为  $A_1$  和  $E$ . 在  $\pi$  和  $\delta$  中对称性匹配的轨道( $e, e$ )相互作用中, 一组轨道能量降低为 BMO, 另一组轨道能量升高为 AMO. 此外, 对于  $tr(90^\circ)$ , 有轨道  $\sigma(a_1)$ ,  $\pi(e, e)$  和  $\delta(e, e)$ . 其中  $A_1$  为 BMO,  $\pi(e, e)$  和  $\delta(e, e)$  相互作用生成属  $E$  和  $E$  的两对成键和反键轨道 于是 Nb<sub>5</sub> 的 12 个成键轨道可写成  $(a_1)^2 (a_1)^2 (e)^4 (e)^4 (a_2)^2 (a_1)^2 (e)^4 (e)^4$ . 因为 Nb<sub>5</sub> 共有 25 个价电子, 所以必有一个电子填充到反键轨道中, 导致三角双锥发生畸变

## 2.3 Nb<sub>6</sub> 团簇

六核团簇可形成对称性很高的  $O_h$  结构, 有 3 种不等价三角形 [ $tr(0^\circ)$ ,  $tr(90^\circ)$ ,  $tr(180^\circ)$ ] 结合最邻近的原子对和次邻近的原子对组成的标准三角形 [ $tr(\pi/2)$  和  $tr(\pi)$ ] 的  $B^\lambda$  的代数符号<sup>[8]</sup>, 可判断  $\sigma$  型分子轨道中  $A_{1g}$ ,  $T_{1u}$  和  $E_g$  的成键能力依次减弱, 分别为成键、弱反键和反键  $A_{1g}$  由  $s$  和  $d_{z^2}$  轨道做出的贡献成键  $\pi$  轨道包括  $T_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ ,  $\delta$  包括  $A_{2g} + E_g + T_{2g} + A_{2u} + E_u + T_{2u}$ . 由于  $B^\lambda$  系数矩阵存在对称性交叉关系, 所以在  $\pi$  和  $\delta$  轨道中, 属于不可约表示  $\Gamma_g$  和  $\Gamma_u$  的不同宇称的基向量成键性质恰好相反 例如,  $\pi$  轨道的  $T_{1g}$  和  $T_{2u}$  为反键轨道,  $T_{1u}$  和  $T_{2g}$  则为成键轨道;  $\delta$  轨道的  $A_{2u}$ ,  $T_{2g}$  和  $E_g$  为成键,  $A_{2g}$ ,  $T_{2u}$  和  $E_u$  为反键 考虑到  $\pi(t_{2g})$  与  $\delta(t_{2g})$  相互作用会生成一组成键的  $t_{2g}$  轨道和一组反键的  $t_{2g}$  轨道;  $\pi(t_{2u})$  与  $\delta(t_{2u})$  也形成一组弱成键和一组弱反键轨道 定性分析  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  组成的切向轨道总是成键反键成对出现, 即有  $4 \times 6/2 = 12$  个切向 BMO; 而向心方向还有  $s$  和  $d_{z^2}$  组成的两个 BMO, 所以 Nb<sub>6</sub> 共有 14 个成键轨道 [ $(1a_{1g})^2 (2a_{1g})^2 (1t_{2g})^6 (1t_{1u})^6 (1a_{2u})^2 (1e_g)^4 (1t_{2u})^6$ ] 而 Nb<sub>6</sub> 有 30 个价电子, 必然有多余的 2 个电子填充在反键轨道中

因此, Nb<sub>6</sub> 团簇的正八面体结构不稳定, 发生畸变 但如果将部分轨道贡献给配体原子成键, 则剩余的轨道就可以形成完整的正八面体骨架, 例如  $[Nb_6Cl_{12}]^{4+}$  就是以正八面体 Nb<sub>6</sub> 为簇骨架的典型配合物 其中 6 个 Nb 的  $d_{x^2-y^2}$ ,  $s$  共 12 个轨道用于与 Cl 成键; 而  $\sigma(d_{z^2})$ ,  $\pi(d_{xz}, d_{yz})$ ,  $\delta(d_{xy})$  用于形成骨架, 其骨架分子轨道排布为  $(a_{1g})^2 (t_{1u})^6 (t_{2g})^6$ .

## 3 计算验证

用密度泛函(DFT)方法对 Nb<sub>n</sub> ( $n = 4 \sim 6$ ) 团簇进行验算, 使用 Slater 型原子轨道(STO)带  $3\xi$  两极化基的 ZORA/TZ2P 基组, 每个原子冻结内层 28 个电子( $1s \sim 3d$ ). 交换相关势的局域部分用 VWN 势, 梯度校正用 PW91 泛函 每个构型均经频率计算确认为稳定结构 所有计算用 ADF 程序<sup>[9]</sup>完成

### 3.1 Nb<sub>4</sub> 团簇

计算发现, Nb<sub>4</sub> 有正四面体( $T_d$ ), 畸变四面体  $C_{2v}$ 、蝶形  $C_{2v}$  和菱形  $D_{2h}$  等异构体(图 3). 其中正四面体( $^1A_1$ )能量最低, 价电子排布为  $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6 (1e)^4 (2t_2)^6$ , 与前文的理论预测结果吻合 该结构的 6 个 Nb-Nb 键长均为 0.251 nm, 与文献的结果 0.247 nm<sup>[5]</sup>, 0.253 nm<sup>[6]</sup> 和 0.254 nm<sup>[7]</sup> 接近 HO-MO 与 LUMO 的能隙高达 1.155 eV, 进一步表明该结构的稳定性 另外, 还得到 5 种不同异构体, 其

能量均略高于基态(表 2), 即Nb<sub>4</sub> 团簇趋于形成对称性高, Nb-Nb 键多, 多重度低的结构

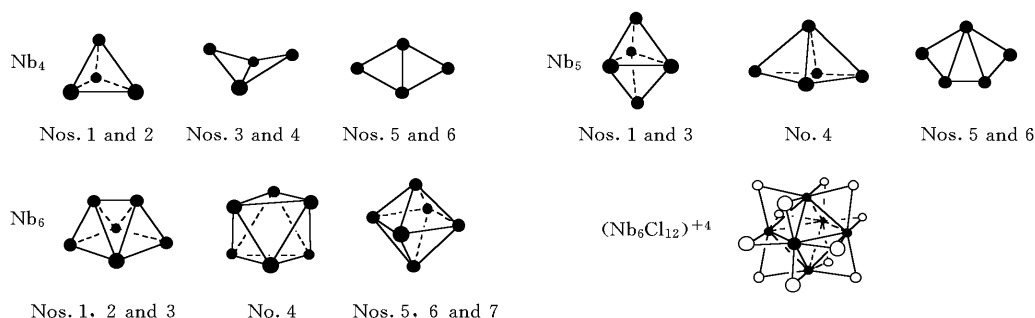


Fig 3 The optimized geometries of Nb<sub>4</sub>, Nb<sub>5</sub>, Nb<sub>6</sub> and (Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>)<sup>+</sup>4 at PW 91/TZ2P level

Table 2 Relative energy(ΔE) and vibration frequencies of various low-lying electronic states of Nb<sub>4</sub> clusters

No.	Structure	State	ΔE/eV <sup>*</sup>	Frequency, ω/cm <sup>-1</sup>
1	Regular tetrahedron( <i>T<sub>d</sub></i> )	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	0.000	171(2), 247(3), 350
2	Tetrahedron( <i>C<sub>2</sub></i> )	<sup>3</sup> B	0.612	110, 151, 191, 222, 264, 361
3	Butterfly( <i>C<sub>2v</sub></i> )	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1.242	112, 122, 186, 254, 256, 348
4	Butterfly( <i>C<sub>2v</sub></i> )	<sup>5</sup> B <sub>1</sub>	0.846	55, 87, 190, 208, 232, 318
5	Rhombus( <i>D<sub>2h</sub></i> )	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	0.846	92, 136, 242, 279, 285, 326
6	Rhombus( <i>D<sub>2h</sub></i> )	<sup>3</sup> A <sub>1u</sub>	0.767	81, 145, 210, 239, 280, 328

\* Relative energy compared to the most stable structure <sup>1</sup>A<sub>1</sub>(*E* = - 27.811 eV).

### 3.2 Nb<sub>5</sub> 团簇

由DFT 计算得到 7 个无虚频的Nb<sub>5</sub> 稳定结构(图 3), 表 3 列出其相对能量和最低最高振动频率. 其中有 3 个畸变的三角双锥(DTB) (Nos. 1~ 3), 能量最低的No. 1 结构仅有一个单占据电子, 对称性很低(*C<sub>1</sub>*), 两个锥顶到中心三角面的键长较短(0.244~ 0.256 nm), 中间三角形三边较长(0.261~ 0.281 nm), 与B3LYP 的计算结果<sup>[7]</sup>接近. 体系的稳定性随单电子数增多而降低(如No. 2, No. 3). No. 4 为畸变四棱锥(DTP), 体系的 7 个单电子 6 个分布在底面 4 个Nb 上, 长对角线两端分布较多. 另外, 3 个平面结构都为近似扇形的五边形(No. 5~ 7), 由于所组成的化学键个数比立体结构少, 所以能量较高. 理论推测与计算结果均证实Nb<sub>5</sub> 的价电子数不满足*D<sub>3h</sub>* 对称性的轨道数, 同时电子相关和 Jahn-Teller 效应均可使该结构由高对称性向低对称性畸变. 该结果与前人的计算结果<sup>[5~ 7]</sup>相似.

Table 3 Relative energy(ΔE) and vibration frequencies of Nb<sub>5</sub> and Nb<sub>6</sub> clusters

No.	Structure	Mult	ΔE/eV <sup>a</sup>	ω/cm <sup>-1</sup>	Nb <sub>6</sub>	Structure	State	ΔE/eV <sup>b</sup>	ω/cm <sup>-1</sup>
1	DTB <sup>c</sup> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	2	0.000	26, 331	1	Cap( <i>C<sub>2v</sub></i> )	3	0.000	55, 304
2	DTB <sup>c</sup> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	4	0.229	92, 327	2	Cap( <i>C<sub>2v</sub></i> )	5	0.740	33, 309
3	DTB <sup>c</sup> ( <i>C<sub>2v</sub></i> )	6	1.030	46, 336	3	Cap( <i>C<sub>s</sub></i> )	7	1.369	53, 299
4	DTP <sup>d</sup> ( <i>C<sub>2v</sub></i> )	8	1.838	78, 323	4	Octahedron( <i>D<sub>3</sub></i> )	9	2.176	85, 270
5	Scallop( <i>C<sub>s</sub></i> )	2	1.855	25, 332	5	Octahedron( <i>D<sub>4h</sub></i> )	11	2.368	64, 302
6	Scallop( <i>C<sub>2v</sub></i> )	6	2.625	42, 291	6	Octahedron( <i>D<sub>4h</sub></i> )	13	3.577	74, 292
7	Scallop( <i>C<sub>2v</sub></i> )	8	3.022	29, 307					

<sup>a</sup> ΔE of Nb<sub>5</sub> compared to the most stable structure(*E* = - 36.078 eV); <sup>b</sup> ΔE of Nb<sub>6</sub> compared to the most stable structure <sup>3</sup>B<sub>1</sub>(*E* = - 44.685 eV); <sup>c</sup> DTB is the abbreviation of distorted trigonal bipyramid; <sup>d</sup> DTP is the abbreviation of distorted tetragonal pyramid.

### 3.3 Nb<sub>6</sub> 团簇

计算得到Nb<sub>6</sub> 团簇有畸变八面体和帽状两类稳定结构(图 3 和表 3). 正八面体结构(*O<sub>h</sub>*)的价电子排布为(1*a<sub>1g</sub>*)<sup>2</sup>(2*a<sub>1g</sub>*)<sup>2</sup>(1*a<sub>2u</sub>*)<sup>2</sup>(1*t<sub>2g</sub>*)<sup>6</sup>(1*t<sub>1u</sub>*)<sup>6</sup>(1*e<sub>g</sub>*)<sup>4</sup>(1*t<sub>2u</sub>*)<sup>6</sup>(2*t<sub>1u</sub>*)<sup>2</sup>. 其HOMO(2*t<sub>1u</sub>*)的 3 个简并轨道未充满, 同时 1*t<sub>2u</sub>*和 2*t<sub>1u</sub>*轨道能量差仅为 0.049 eV, 易发生能级分裂. 依*C<sub>4</sub>* 轴畸变得到两个*D<sub>4h</sub>* 对称性的八面体(No. 5 和 No. 6), *C<sub>4</sub>* 轴方向的键较短. 依*C<sub>3</sub>* 轴畸变得到No. 4(*D<sub>3</sub>*). 以上 3 个构型单电子数较多(8~ 12 个), 主要是因为HOMO 和LUMO 之间能级相近的轨道很多, 电子间相互作用较强.

Nb<sub>6</sub> 的帽状结构(Nos. 1~ 3) 较稳定, 在 4 个Nb 组成的菱形上方有一对键长较短的Nb<sub>2</sub> 金属对平

行于下方菱形的较长对角线 类似构型共得到 3 个, 它们的单电子数少, 能量低(表 3). 其中最稳定构型的电子态为 $^3B_1$ , 菱形边长为 0.248 nm, 短的对角线为 0.288 nm, 帽顶的Nb<sub>2</sub>金属对间距为 0.234 nm (与文献[5]中的 0.244, 0.271, 0.231 nm 接近). 另外两个帽状结构Nb<sub>2</sub>( $^5A_1$ )和Nb<sub>2</sub>( $^7A_1$ )多重度高, 较不稳定 总之, Nb<sub>6</sub> 趋于形成自旋度较低的帽状多面体结构, 单电子数多时, 畸变八面体也可稳定存在, 但能量随着单电子数的增多而升高  $O_h$  结构不可能稳定存在, 这与我们的理论预测相符

### 3.4 [Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>+4</sup>团簇

虽然Nb<sub>6</sub>裸簇的正八面体结构不能稳定存在, 但如果周围存在 12 个Cl 配体,  $d_{x^2-y^2}$ 和  $s$  轨道与配体成键, 其余  $d$  轨道形成分子骨架, 6 个Nb 恰形成正八面体结构 本文的计算结果证实, [Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>+4</sup> 团簇的对称性为 $O_h$ , 骨架分子轨道按能级顺序排布为  $(a_{1g})^2(t_{2g})^6(t_{1u})^6$ , 与预测相似 其中  $a_{1g}$  为Nb 的  $d_{z^2}$ 价轨道的贡献, 3 重简并的  $t_{2g}$  为  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ 和  $d_{xy}$ 轨道的贡献,  $t_{1u}$  为  $d_{yz}$ 和  $d_{xz}$ 轨道的贡献

## 参 考 文 献

- [1] Hales D. A., Lian L., Amentrout P. B. International J. of Mass Spectrometry and Ion Processes[J], 1990, **102**: 269\_301
- [2] Wrigge G., Hoffmann M. A., Issendorff B. V. et al. Eur. Phys. J. D. [J], 2003, **24**: 23\_26
- [3] FANG L iang(方 亮), YANG Jun-Feng(杨俊峰), HUANG Tao-Hua(黄涛华) et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(5): 806\_809
- [4] Cronbeck H., Eos A., Andreoni W. Phys. Rev. A [J], 1998, **58**(6): 4630\_4635
- [5] Goodwin L., Salahub D. R. Phys. Rev. A [J], 1993, **47**: R774\_777
- [6] Kumar V., Kawazoe Y. Phys. Rev. B [J], 2002, **65**(12): 125403-1\_125403-11
- [7] Majumdar D., Balasubramanian K. J. Chem. Phys. [J], 2004, **121**(9): 4014\_4032
- [8] Zhang Q ian-Er(张乾二). Polyhedral Molecular Orbital Theory(多面体分子轨道)[M], Beijing: Science Press, 1987: 39\_43, 134\_155, 243\_247, 257
- [9] Amsterdam Density Functional(ADF), Version 2003[CP], Amsterdam: Vrije University, 2003

## Polyhedral Molecular Orbital Theory to Niobium Clusters and Metal Complex

WANG Xian<sup>1</sup>, L N Meng-Hai<sup>1\*</sup>, TAN Kai<sup>1</sup>, WANG Fan<sup>2</sup>, ZHANG Q ian-Er<sup>1</sup>

(1. Center for Theoretical Chemistry; State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry and Application, College of

Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 10087, China)

**Abstract** The polyhedral molecular orbital method was applied to several niobium clusters, and a model of standard trigonometric integral was used in order to simplify the calculation of group overlap integrals. Furthermore, the results were checked by the density functional theory. The comparisons show that the polyhedral molecular orbital theory is a more efficient way for studying the bond characters of polyhedral compounds, especially transition metal clusters, than the traditional calculation methods. For example, this method predicts that the sizes of niobium clusters possess low magnetic moments as ground states, and the electronic structures of Nb<sub>4</sub> and [Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>+4</sup>. Although the geometry structures of Nb<sub>5</sub> and Nb<sub>6</sub> are transformed resulting from the Jahn-Teller effects and electronic-correlated effects, the theoretical prediction also show the trend of transformation.

**Keywords** Niobium cluster; Electronic structure; Polyhedral molecular orbital method; Standard trigonometric integral

(Ed : I, X)